

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-187755

(43)Date of publication of application : 21.08.1986

(51)Int.Cl.

A23J 1/14

(21)Application number : 60-027925

(71)Applicant : FUJI OIL CO LTD

(22)Date of filing : 14.02.1985

(72)Inventor : HIROTSUKA MOTOHIKO
TERAJIMA MASAHIKO
TANIGUCHI HITOSHI

(54) PRODUCTION OF SOYA PROTEIN

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce a food having excellent taste, flavor and hygienic quality, by treating a soya protein raw material in a specific aqueous system in the presence of a sulfite compound, etc., and transferring the product to an atmosphere having different temperature and pH, thereby easily separating the soluble fraction and the insoluble fraction.

CONSTITUTION: A soya protein raw material [e.g. (defatted) soybean] is treated in an aqueous system of ≥ 6.5 pH in the presence of ≥ 0.5 wt% sulfite compound (e.g. NaHSO_3) (based on the soya protein raw material) and ≥ 5 m-mol of a glutathione compound or cysteine compound (based on the soya protein raw material). The treated product is transferred to an atmosphere of 5.5W7.0pH and $\leq 20^\circ \text{C}$, and is separated continuously into a soluble fraction (S1 fraction) and an insoluble fraction (P1 fraction). The S1 fraction is subjected to the isoelectric precipitation, and the precipitated fraction is separated, recovered, neutralized, and thermally dried. Separately, the P1 fraction is dispersed or dissolved in hot water, and the dispersed or dissolved fraction is collected.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-187755

⑪ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)8月21日

A 23 J 1/14

7236-4B

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 大豆蛋白の製造法

⑮ 特 願 昭60-27925

⑯ 出 願 昭60(1985)2月14日

⑰ 発 明 者	広 塚 元 彦	泉佐野市湊2-6 1号610
⑱ 発 明 者	寺 嶋 正 彦	大阪市城東区諏訪4-22-14
㉑ 発 明 者	谷 口 等	大阪府泉南郡熊取町大字大久保229-15
㉒ 出 願 人	不二製油株式会社	大阪市南区八幡町6番1
㉓ 代 理 人	弁理士 門 脇 清	

明 細 書

1. 発明の名称

大豆蛋白の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 大豆蛋白原料を、亜硫酸化合物、グルタチオン化合物、又はシステイン化合物の存在下且つpH 6.5以上の水系下で処理し、pH 5.5~7.0 且つ20℃以下の範囲に移行して可溶性画分と不溶性画分に分画することを特徴とする大豆蛋白の製造法。

(2) pH 5.5~7.0 且つ20℃以下の範囲に移行して分画した不溶性画分をさらに温水系下に移行し分散或いは溶解させ、分散或いは溶解画分を分取する特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

(3) pH 5.5~7.0 且つ20℃以下の範囲に移行して得た可溶性画分を等電沈澱させ沈澱画分を分離回収し中和後加熱処理して乾燥する特許請求の範囲第(1)項記載の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は大豆蛋白成分の分画・製造法を提供す

るものである。

(従来技術)

従来から、大豆蛋白原料を水系下に抽出・分離(水溶性画分と不溶性画分=通称オカラ)し、水溶性画分を等電沈澱(pH 4~5、通常pH 4.2~4.6)させて得られる沈澱画分を中和し乾燥等して大豆蛋白を分離する所謂分離大豆蛋白の製造が行われている。

ところで、大豆蛋白は高分子の複雑な高次構造を有する各種の蛋白から構成され、例えば、大豆蛋白を超遠心により沈降恒数の差で分画する方法では、所謂2S, 7S, 11S, 15S等の蛋白に分けられ、これらの蛋白は物性においても異なる特徴を有している。また各々の蛋白はそれぞれ幾つかのサブユニットからなり、例えば7S蛋白は3個のサブユニット、11S蛋白は12個のサブユニットからなる。これらの蛋白、サブユニットは環境(イオン強度、pH、温度、濃度等)の変化により種々変化(高次構造変化、サブユニット間の相互作用等)したものが得られ、その性質も違ったものになってくる

ことについて多くの研究報告がある。

これらの事実を利用して、多くの大豆蛋白の分画法が試みられている。そして、これら多くの分画法における僅かの違い（イオン強度、pH、ある種の塩の存在、濃度、温度、操作手順の相違等々）は分画・単離された大豆蛋白の物性、機能、化学的性質等を相当に変化させている。それは前述した7S、11S等の蛋白の組成比ばかりでなく高次構造の変化、蛋白間、サブユニット間の相互作用等と相俟って生ずるものである。

従来から知られている大豆蛋白の分離（分画）法の例示は以下のものである。即ち、例えば、斉尾等は稀カルシウム塩を用いて11S成分と7S成分を分画している（特願昭46-90289）。趙山等は、pH 1.2~4.0の塩化ナトリウムまたは塩化カリウム存在下で不溶性区分を除去して7S蛋白を製造したり（特願昭47-72606）、pH 5.40~5.85で抽出後pH 4.5で等電沈澱させて7S蛋白を製造している（特願昭54-31168）。シマー等は、pH 約5.1~5.9で水抽出して熱凝固性粘性蛋白を製造してい

る（特願昭50-150702）。真島等は、pH 6.0~7.0の第1段分画、pH 5.0~5.6の第2段分画、pH 4.0~4.8の第3段分画により第2段と第3段分画蛋白を個々に分離して蛋白を製造している（特願昭54-60899）。オルシ等は、水性抽出剤で抽出しpH 約6.5の抽出液を生成し、等電点に調整し、約115~145度F加熱かつ44%以上に濃縮している（特願昭55-121275）。オーソエファー等は植物蛋白質含有スラリーから亜硫酸イオン存在下でpH 6.5~8.0で水溶性成分を抽出・乾燥して単離物を得ている（特願昭56-216003）。レーンハート等は、等電沈澱したスラリーをpH 5.0~5.6に調整し且つ塩濃度を0.01~0.2Mのモル濃度に調整して7S、11S成分を分離している（特願昭57-139105）。

実験室的には、エルドゥリッジ等、ブリッグ等、ウォルフ等、タン等により大豆蛋白の分画法が研究・報告されている。

例えば、タン等は脱脂大豆からトリス塩酸緩衝液（pH 7.8、 β -メルカプトエタノールを含む

）で抽出後10,000rpmで不溶性画分を遠心分離除去した抽出液をpH 6.6に調整し透析後10,000rpmで粗11S画分と粗7S画分に遠心分離し、粗7S画分を等電沈澱・水洗・凍結乾燥して7Sグロブリンを分画している。山内等も同様の方法で分離した粗11S画分を水洗・中和・緩衝液に溶解して11Sグロブリンを研究している。

しかし、これらの方法はやはり実験室的方法の域を免れず実際工業化する為には以下に述べる数々の問題点を有している。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明者等は工業的に実用可能な大豆蛋白の分画・製造を目的として従来技術の追試験改良工夫等を試みるなかで①単にトリス塩酸緩衝液を鉍酸等に代えてpH調整しただけでは粗11S画分と粗7S画分の抽出・分離が出来ない、②トリス塩酸緩衝液とか β -メルカプトエタノール等の試薬は食品工業的に利用することができない、③特に β -メルカプトエタノールは強い不快臭気を有し風味的に到底食品に用いることはできない、④不溶性

画分を遠心分離除去した抽出液をpH 6.6に調整した液は極めて粘稠で粗11S画分と粗7S画分の分離が工業的な低い遠心力による連続式遠心分離法（例えばデカンター等）では沈澱スラリーと溶液部とを中々うまく分離できない、等の問題点に遭遇した。

そこで、鋭意研究の結果、①大豆蛋白原料を亜硫酸化合物、グルタチオン化合物、又はシステイン化合物を用いpH 6.5以上の水系下で処理すること、及び②大豆蛋白原料をその後pH 5.5~7.0且つ20℃以下の範囲に移行することにより、可溶性画分と不溶性画分に分画することが重要であって、風味的にも優れた互いに異なる性質を有する大豆蛋白を分画・製造できること、及び、特に大豆蛋白が大豆多糖類を含有するものであるときは、従来使用が困難であった工業的な連続遠心分離機（例えばデカンター等）を使用して実用的な分離が極めて容易であること等を見出し、この本発明を完成するに至った。

（問題を解決する為の手段）

本発明は、大豆蛋白原料を、亜硫酸化合物、グルタチオン化合物、又はシステイン化合物の存在下且つpH 6.5以上の水系下で処理し、pH 5.5~7.0 且つ20℃以下の範囲に移行して可溶性画分（以下S1画分と称する）と不溶性画分（以下P1画分と称する）に分画することを骨子とする大豆蛋白の製造法である。

本発明に用いる大豆蛋白原料は、大豆、脱脂大豆、豆乳（乾燥粉末も含む）、濃縮大豆蛋白、分離大豆蛋白等大豆蛋白を含む原料であれば全て用いることができる。好ましくは大豆、脱脂大豆、濃縮大豆蛋白等のように大豆蛋白と不溶性多糖類を併せ持った大豆蛋白原料のほうがS1画分とP1画分の分離がより容易になり適当である。

本発明にいう亜硫酸イオン化合物とは水系下で亜硫酸イオンを生じるものをいい、例えば、亜硫酸のアルカリ金属（亜硫酸、重亜硫酸、ピロ亜硫酸、メタ重亜硫酸、のカリウム又はナトリウム）塩、その他の水溶性塩及びカチオン（例えばアンモニウム、それらの混合物）塩、亜硫酸ガスを挙

げることができる。亜硫酸化合物は、大豆蛋白原料の蛋白含量にもよるが、大豆蛋白原料に対し0.5重量%以上、好ましくは1.0重量%以上が適当である。0.5重量%未満ではS1画分の純度、換言すればS1画分の蛋白の特異性、が低下して好ましくない。

本発明にいうグルタチオン化合物、又はシステイン化合物とは、グルタチオン、システイン又はこれらの塩、例えば塩酸塩等であって、通常大豆蛋白原料に対し5 mmole以上、好ましくは10 mmole以上用いられるが、メルカプトエタノールのような強い臭気を示さない等、得られる各画分は風味的にも衛生的にも良好である。

上記化合物の存在下において一旦pHは6.5以上、好ましくはpHを7.1~9、更に好ましくは7.5~8.5の水系で大豆蛋白原料を処理する。pH6.5未満では上記化合物の効果がないばかりか、S1画分の収率が低下し好ましくない。またpHが9を越えるとアルカリによる特有の臭が生じることがある。水系での処理は、大豆蛋白原料から蛋白質を溶解

・抽出させる公知の混合・攪拌装置を用いることができる。水性溶媒の量が多い程蛋白質の溶解・抽出は容易であるけれども、多すぎると、P1画分の分離が悪くなりP1画分中の蛋白質がS1画分に混入する傾向にあるので、大豆蛋白原料に対し30倍以下が適当である。

水性溶媒を含む大豆蛋白原料は、次いで、pH5.5~7.0（好ましくはpH6.0~6.9）且つ20℃以下の範囲に移行することが重要であり、この状態で生じる沈澱画分（P1画分）とそうでない画分（S1画分）に分離するのである。即ちpH5.5未満ではS1画分の収率が低く、逆にpHが7.0を越えるとS1画分の純度が低下したりその粘度が上昇したりして工業上好ましくない。温度も20℃より高いと、S1画分とP1画分の分離が悪くなりS1画分の純度が低下する。但し、温度は水性溶媒を含む大豆蛋白原料が凍結しない程度であり、凍結状態では分離性は低下する。

分離の手段は、公知の分離手段（濾別、遠心分離等）を用いることができ、特に連続式遠心分離

機（例えばデカンター）等を用いても容易に連続的にP1画分とS1画分とに分離することができる。勿論バッチ式等の非連続式遠心分離機の使用を妨げるものではない。

上記のように移行・分離によってP1画分とS1画分の分離がデカンター、ノズルセパレーター等のような連続式遠心分離機でも極めて容易になる効果があるが、例えば、大豆蛋白原料を抽出後pH 5.5~7.0に移行しないで、抽出の後一旦遠心分離等により不溶性画分を分離除去した水溶性画分をpH6.7 且つ3℃に調製して生ずる水溶性画分と不溶性画分を分離するにはバッチ式や実験室的に用いられる強い遠心力（約10,000rpm程度）を要し、デカンター等の連続式遠心分離機（約2,000~2,500rpm程度の弱い遠心力）を用いて遠心分離しようとしてもS1画分とP1画分の分離は極めて困難である。

P1画分は、さらに温水系下に移行し分散或いは溶解させ、分散或いは溶解した画分（S2画分）を分離することもできる。P1画分からS2画分を分散

・溶解させる為に用いる水の温度は、少なくとも11℃以上、好ましくは21℃以上、より好ましくは30～60℃が適当であり、このときのpHは6以上、好ましくは6.7～9が適当であり、P1画分に含まれるS2画分の分散・溶解が容易になる。

以上の、S1画分、P1画分、又はS2画分はそれぞれこのまま、或いは濃縮、或いは乾燥して、従来の分離大豆蛋白とは異なった性質を示す大豆蛋白として用いることができる。濃縮手段として、各画分を等電沈澱させ沈澱画分を分離回収する方法は好ましくは水洗を伴うことにより風味的及び衛生的に好ましい製品を得ることができ、又等電沈澱の後中和、加熱殺菌処理し、或いはさらにプロテアーゼ等を用いた酵素処理することもできる。殺菌、乾燥した形態が最も通常である（以後、S1画分又はS2画分から得られる乾燥物をそれぞれD1画分、D2画分と称する）。加熱殺菌処理は公知のHTST、UHT処理として知られる公知の温度、時間、装置で行うことができる。

得られる各画分は、後記実験例にも示すように、

ーを用い沈澱画分を除去して分散或いは溶解画分（S2画分）を分離し、S2画分をpH4.5に調整して等電沈澱させ沈澱画分をデカンターを用いて分離し、これを中和後加熱処理し、噴霧乾燥して乾燥物（D2画分）を12.8部得た。

工程途中及び得られたS1画分、S2画分、D1画分、D2画分に不快臭は感じられなかった。

実験例1

実施例1で得られたD1画分、D2画分、及び以下の方法（常法）によって得たSPIの物性を比較した。

（SPIの調製）

実施例1に用いたと同様の脱脂大豆1部に水10部を加え、攪拌・抽出してオカラを遠心分離除去して得た豆乳を等電沈澱してカードを得、水10部を加えて水洗し、中和後実施例1と同様に加熱、噴霧乾燥してSPIを得た。

（NSIの測定方法及び結果）

試料3.5gを水100mlに分散させ、40℃で450rpmでプロペラ攪拌しながら60分抽出後、2500rpmで

ゲル強度、粘性、透明感等の性質において、常法により得られる分離大豆蛋白と異なる性質を示すので、大豆蛋白のより高度な利用が可能になる。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例1

脱脂大豆90部（以下部は重量部であることを示す）、水900部、亜硫酸水素ナトリウム（重亜硫酸ナトリウム）1.26部をpH7.8の条件下に30分間攪拌・抽出しそのまま6-Nの塩酸を用いてpH6.25に調整し5℃以下（氷冷）に30分放置した。連続遠心分離機（デカンター）を用い2500R.P.M.で沈澱画分（P1画分）とそうでない画分（S1画分）に分離し、S1画分はpH4.5に調整して等電沈澱させ沈澱画分を分離した。これに水500部を加え攪拌・水洗し同様に遠心分離して沈澱画分とした。この沈澱画分を中和後135℃で30秒加熱し、噴霧乾燥して乾燥物（D1画分）を12.6部得た。

一方、先に得られたP1画分をpH8.0、50℃の温水500部に攪拌・分散或いは溶解させ、デカンタ

遠心分離した上澄みと、沈澱を同様に再度抽出・遠心分離して得た上澄みとを合わせ、ケルダール法にて粗蛋白含量を測定しこれを試料の粗蛋白で除した値をNSIとする。

この結果、D1画分が92、D2画分が93とSPIに優るとも劣らない高いNSI値を示した。

（ゲル形成性及び粘度の測定方法及び結果）

試料（粉体）12gに水（又は2.5%食塩水）88mlを加えホモゲナイズ（1200rpmで3分間）し遠心脱泡（2500rpmで10分間）し、80℃で30分間加熱してカードメーター（飯尾製）またはB型粘度計（東京計器製）でゲル強度（g/cm²）又は粘度（cps）を測定した。

この結果を次表に示す。

	12%加塩ゲル	12%無塩ゲル
D1画分	61	≥100000cps
D2画分	91	4480cps
SPI	74	≥100000cps

D1画分は加塩ゲルの状態^{（1）}が、無塩での粘性は高かったのに対して、D2画分は加塩ゲルの状態で強い強度を示し、無塩での粘性は低かった。

（透明度の測定方法及び結果）

pH7.0における各濃度における濁度（00600nm）を測定した。結果を第1図に示す。

以上のように、D1画分^{（2）}とD2画分は、ゲル化力^{（3）}、粘度、透明度等において、SPIとは異なるものであった。なおD2画分は色が白く硬いゲルを形成しカマボコによく近^{（4）}似していた。

実施例2

実施例1と同様の方法において、亜硫酸水素ナトリウムと脱脂大豆の比（重量比）を変えてD2画分の回収率をみた。結果を第2図に示す。但し、実施例1に於けるD2画分の収率を100として相対的に示した。

この図より明らかなように、亜硫酸水素ナトリウムは少なくとも0.5重量％／脱脂大豆以上、好ましくは1.0重量％／脱脂大豆以上必要なことが分かる。亜硫酸水素ナトリウム不存在下ではD1画

分とD2画分の分離が^{（5）}不可能を示す。

実施例3

実施例1の方法において、亜硫酸水素ナトリウムの代わりにシステイン塩酸塩、グルタチオンをそれぞれ脱脂大豆100g当たり15mmole用い同様に処理してD1画分、D2画分を得た。実施例1のD2画分の回収率を100としたときの相対的回収率を表に示す。

	D2画分の回収率
実施例1の場合	100
システイン塩酸塩の場合	88
グルタチオンの場合	97

比較例1

脱脂大豆1部に10mM β -メルカプトエタノールを含むpH7.8のトリス塩酸緩衝液（83mM）15部を加え攪拌抽出して10,000rpmで遠心分離して不溶性画分（オカラ）を除き得られた液を2Nの塩酸でpH6.6に調整し氷冷して2～3℃に3時間放置後デカンターにかけたが沈澱画分と水分散画分を分離は困難であった。そこで10,000rpmの遠心

力でバッチ式遠心分離して上澄み画分（S1画分）と沈澱画分に分離し、沈澱画分をpH7.6のリン酸緩衝液に分散させた（S2画分）。S1画分、S2画分共メルカプトエタノールの不快臭を有し且つ緩衝液を含むものでありとても食用に供し得るものではなかった。

（効果）

以上詳述したように、本発明により①工業的に大豆蛋白成分の分画が可能になったものである。更に詳しくは、②トリス塩酸緩衝液とか強い不快臭を有し風味的にもとても食品に用いることはできないメルカプトエタノール等の試薬を用いることなくS1画分とS2画分を含むP1画分の分離が可能になり、更に③S1画分とP1画分は工業的な連続遠心分離機（例えばデカンター等）で容易に分離すること等が可能になったものであり、④P1画分からS2画分を分離することによりS1画分とS2画分の工業的分離が容易になったものであり産業の発達に大いに寄与するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明により得られたD1画分、D2画分及びSPIの水分散液の濁度を例示する図グラフである。第2図は本発明における亜硫酸水素ナトリウムと脱脂大豆の重量比によるD2画分の相対的収率を例示するグラフである。

特許出願人 不二製油株式会社
代理人 門 脇 清

図面

第1図

